

DIALOG(R) File 351:Derwent WPI
(c) 2001 Derwent Info Ltd. All rts. reserv.

008982212

WPI Acc No: 1992-109481/**199214**

XRAM Acc No: C92-050653

XRPX Acc No: N92-081903

Forming image for scanning exposure - using heat developable photosensitive material contg. silver halide and reducing agent

Patent Assignee: KONICA CORP (KONS)

Number of Countries: 001 Number of Patents: 002

Patent Family:

| Patent No | Kind | Date | Applicat No | Kind | Date | Week |
|------------|------|----------|-------------|------|----------|----------|
| JP 4051043 | A | 19920219 | JP 90158931 | A | 19900618 | 199214 B |
| JP 2933990 | B2 | 19990816 | JP 90158931 | A | 19900618 | 199938 |

Priority Applications (No Type Date): JP 90158931 A 19900618

Patent Details:

| Patent No | Kind | Lan | Pg | Main IPC | Filing Notes |
|-----------|------|-----|----|----------|--------------|
|-----------|------|-----|----|----------|--------------|

| | | | | | |
|------------|----|----|-------------|-----------------------|------------|
| JP 4051043 | A | 20 | | | |
| JP 2933990 | B2 | 22 | G03C-005/08 | Previous Publ. patent | JP 4051043 |

Abstract (Basic): JP 4051043 A

Material has binder, photosensitive Ag halide, a reducing agent/or a reducing agent precursor. A point on the photosensitive material is exposed several times. Heat development is applied to the point to form an image. t1 is up to 10 microseconds; t2 is up to t1X10power(5), (where, t1 is one-time exposing time at the pt.; t2 = exposing interval. The image is formed, using scanning exposure, employing laser as an exposure light source. Heat development is effected within 10 minutes of completing exposure.

Pref. reducing agent comprises; N-(p-N,N-dialkylamino)phenyl sulphamic acid salt. The binder comprises; polyvinyl butyral, PVAc, ethyl cellulose, PMMA, cellulose acetate butyrate, PVA, PVP, gelatin, phthalated gelatin, a cellulose deriv., protein, starch, or gum arabic.

USE/ADVANTAGE - The method forms image having good image discrimination. The method is suitable for scanning exposure.

Dwg.1/3

Title Terms: FORMING; IMAGE; SCAN; EXPOSE; HEAT; DEVELOP; PHOTOSENSITISER; MATERIAL; CONTAIN; SILVER; HALIDE; REDUCE; AGENT

Derwent Class: A89; G06; P83; T04

International Patent Class (Main): G03C-005/08

International Patent Class (Additional): G03C-005/08

File Segment: CPI; EPI; EngPI

Manual Codes (CPI/A-N): A12-L01; G06-A06; G06-C08; G06-G; G06-G18

Manual Codes (EPI/S-X): T04-G04C

Plasdoc Codes (KS): 0231 0500 0535 0787 0906 1974 1985 1986 1989 1992 2000
2007 2806 3011;3199 3203

Polymer Fragment Codes (PF):

001 014 04- 066 067 068 074 077 081 082 101 231 232 233 239 24& 240 244
245 252 255 256 259 53& 609 658 688 050 053 078 090 197 198 198 198
199 200 200 280 301 319 320

THIS PAGE BLANK (USPTO)

THIS PAGE BLANK (USPTO)

⑫ 公開特許公報 (A) 平4-51043

⑬ Int.Cl.
G 03 C 5/08
5/00識別記号 庁内整理番号
T 8910-2H
8910-2H

⑭ 公開 平成4年(1992)2月19日

審査請求 未請求 請求項の数 4 (全20頁)

⑮ 発明の名称 画像形成方法

⑯ 特 願 平2-158931
⑰ 出 願 平2(1990)6月18日⑱ 発明者 須田 美彦 東京都日野市さくら町1番地 コニカ株式会社内
⑲ 発明者 宮澤 一宏 東京都日野市さくら町1番地 コニカ株式会社内
⑳ 出願人 コニカ株式会社 東京都新宿区西新宿1丁目26番2号
㉑ 代理人 弁理士 市之瀬 宮夫

明細書

1. 発明の名称

画像形成方法

2. 特許請求の範囲

(1) 支持体上に、パインダー、感光性ハロゲン化銀、還元剤及び／または還元剤プレカーサーを有する熱現像感光材料上のある点を複数回露光した後熱現像して画像を得る画像形成方法において、該点の1回の露光時間を t_1 、露光間隔を t_2 とするとき、 $t_1 \leq 10$ マイクロ秒、 $t_2 \leq t_1 \times 10^5$ であることを特徴とする画像形成方法。

(2) 走査露光によって画像形成することを特徴とする請求項(1)記載の画像形成方法。

(3) 走査露光がレーザーを露光光源とすることを特徴とする請求項(2)記載の画像形成方法。

(4) 露光終了後10分以内に熱現像することを特徴とする請求項(1)記載の画像形成方法。

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は熱現像によりディスクリミネーションの良好な画像を得る画像形成方法に関するものであり、詳しくはレーザーなどを用いた走査露光に関する。

〔従来技術〕

従来、現像工程を熱による乾式処理で行うことにより、簡易で迅速に画像を得る感光材料（熱現像感光材料）は公知であり、その熱現像感光材料及び画像形成方法は例えば特公昭43-4921号、同43-4924号公報、「写真工学の基礎」銀塗写真編（1979年コロナ社刊行）の553頁～555頁、及びリサーチ・ディスクロージャー誌1978年6月号9頁～15頁（R D - 17029）等に記載されている。

熱現像感光材料には、白黒画像を得るものと、カラー画像を得るものがあり、特に近年は各種の色素供与物質を用いてカラー画像を得る熱現像カラー感光材料の開発が試みられている。

また熱現像カラー感光材料には各種の方式があ

り、例えば熱現像により拡散性の色素を放出または形成させた後、色素を転写させることによりカラー画像を得る方式（以下これを転写方式と称する）は、転写するための受像部材を必要とはするが、画像の安定性や鮮明性及び処理の簡易性や迅速性等の点ですぐれている。この転写方式の熱現像カラー感光材料及び画像形成方式は例えば特開昭59-12431号、同59-159159号、同59-181345号、同59-229556号、同60-2950号、同61-52643号、同61-61158号、同61-61157号、同59-180550号、同61-132952号、同61-139842号各公報や、米国特許第4,595,652号、同4,590,154号及び同4,584,267号各明細書等に記載されている。

一方、画像情報信号からハードコピー画像を得るための手段として、各種光源を用いてハロゲン化銀感光材料へ書き込む方法がある。中でも誤帯域巾光源（例えばレーザー、半導体レーザー、発光ダイオード）を光源とする方法は、エネルギー集中密度が高いため高速書き込み、高品質の点から広く用いられる。

することにある。

詳しくは、いわゆる高照度相反則不動により、軟調化する感光材料に対しても、良質の画像の得られる画像形成方法を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

本発明の上記目的は、支持体上に、パインダー、感光性ハロゲン化銀、還元剤及び／または還元剤アレカーサーを有する熱現像感光材料上のある点を複数回露光した後熱現像して画像を得る画像形成方法において、該点の1回の露光時間を t_1 、露光量を E_1 とするとき、 $t_1 \leq 10^{-5}$ であることを特徴とする画像形成方法によって達成される。

以下本発明について、さらに具体的に説明する。

本発明はいわゆる走査露光方式の画像形成方法に好ましく用いられる。走査露光においては輝度の高いビームを画像信号に基づき感光材料上に走査して画像記録するが、このとき感光材料上の各画素あるいは各点の露光時間は極めて短く、 10^{-5} マイクロ秒以下になることもまれではない。光強

【発明が解決しようとする課題】

上述の画像露光方法においては、記録すべき画像情報の階調データに基づいてビームの輝度を変調し、該変調されたビームを感光材料上に走査することにより、画像が記録される。

上記ビームの変調には音響光学変調器（AOM）等が用いられるが、露光強度に因して充分なダイナミックレンジをとれないことが問題となっていた。

一般にハロゲン化銀感光材料においては、いわゆる相反則不動のために、レーザーのような高照度光源に対しては軟調になる傾向にある。このためディスクリミネーションの良好な画像を得るために広い露光強度範囲が必要である。特に熱現像感光材料においてはこの傾向が強く、上記の如き走査露光においては充分な最高濃度が得られないという問題があった。

上記のような問題に対し、本発明の目的は、処理が容易で、画像のディスクリミネーションが良好であり、走査露光に適した画像形成方法を提供

することである。

度を I 、露光時間を t とするとき、露光量 E は $E = I t$ の関係で表されるが、一般にハロゲン化銀感光材料においては、 E が一定であっても I 、 t が変化すれば得られる画像濃度は一定とはならない。いわゆる相反則不動である。

上記の如き走査露光に用いられる露光時間 t の短かい領域においては、 t が小さくなるほどネガ型感光材料の場合得られる画像濃度は小さくなるのが普通である。またこのとき、感光材料の階調も、露光時間 t が小さくなるほど軟調になるのが通常である。したがって、ネガ型感光材料の場合、画像濃度が未露光の場合と実質的にかわらない最大の露光量を E_{max} 、所望の最高濃度の得られる露光量を E_{min} とし、必要露光量域 ΔE を $\Delta E = E_{max} / E_{min}$ と定義するとき、露光時間 t が短くなるほど ΔE が大きくなる。

ところが、前述のように、レーザービームの変調に用いる音響光学変調器（AOM）では、上記の ΔE 以上に露光強度に因して充分なダイナミックレンジをとれないという問題が生じていた。

この問題に対し、本発明者は観察研究の結果、熱現像感光材料上の点を複数回連続して露光し、1回の露光時間 t_1 が 10 マイクロ秒以下であり、露光間隔 $t_2 \times 10^5$ 以下であるときに改良効果の得られることを見出した。

すなわち、

① 露光強度 E 、露光時間 t_1 、1回の露光
(露光量 $E = [t_1]$)

② 露光強度 E/n 、露光時間 t_1 、露光間隔
 t_2 、n 回の露光 (露光量 $E = [t_1]$)

の 2 種類の露光方法にて、①にしたがって E を変化させ、画像密度 D と露光量 E の関係をとると、 $t_1 \leq 10$ マイクロ秒及び $t_2 \leq t_1 \times 10^5$ をみたすとき、 E に対する D の変化率、すなわち階調は、①より②が大きいことを見出した。

したがって露光強度に関してダイナミックレンジが一定であるとき、この条件下において、②の露光方法をとることにより高い最高密度を得ることができ、画像のディスクリミニエーションを改良することができる。

このとき、走査①と走査②で重ねて露光される部分（第 2 図 ④の部分）では $t_b (-t_2)$ の間隔で 2 回露光がなされることになる。また、この方式により、感光材料全面が露光されるとき 2 回露光がなされる部分の面積比 A は $2(d - l) / d$ ($l \geq d/2$) である。 $l < d/2$ のときは $A = 1$ となり、3 回以上の複数回露光が行なわれることになる。

第 2 図のような走査露光において得られる画質は、ミクロ的には複数回露光がなされる部分④は他の部分より濃度が高くなるが、通常画像濃度は d やよりはるかに大きい径のアバーチャーにて測定されるため、マクロ的な平均的な濃度が測定されることになる。

複数回露光がなされる部分の感光材料上の面積形成領域に対する面積比 A は 40% 以上であることが好ましく、70% 以上であることが更に好ましい。特に好ましくは 100% である。第 2 図のような走査露光においては、このことは、 l と d の比におきかえて表すことができ、 $l \leq 0.8d$ であ

本発明の露光方法を走査露光にて具体化する方法を図を用いて説明する（第 1 図参照）。第 1 図は感光材料上をレーザービームで走査露光する状態の概念図である。矢印 a の方向（主走査方向）に走査露光したビームは、次の走査では矢印 b の方向（副走査方向）に位置をかえて露光がなされる。斜線部が露光がなされる部位であり、①、②、③、④の順にビームが走査され、露光がなされる。b は走査幅、副走査ピッチが λ 、第 1 図においては $\lambda > d$ である。ビームの断面積が S であり、主走査速度が V_a のとき走査幅内の平均露光時間は S/dV_a である。

λ は走査①と走査②の間隔時間 t_b と副走査速度 V_b で決まり、 $\lambda = V_b t_b$ である。

感光材料の全面にわたって上記の露光がなされるとき、全面積に対する露光面積率は d/l であり、複数回露光の行なわれる部位はない。

次に第 2 図の場合を考える。このとき $l < d$ であり、ある走査により露光された部分の一部がそれにつづく走査で再び露光される。

ることが好ましく、 $l \leq 0.65d$ であることが更に好ましく、特に好ましくは $l \leq 0.5d$ である。

複数回露光の回数（多重露光回数） n は 2 以上であれば本発明の効果が得られ、 n が増えるほど効果が大きくなるが、 $n > 10$ になると n が大きくなることの効果は小さくなり、一方露光時間が長くなるという問題点が生じる。

1 回の露光時間 t_1 は本発明においては 10 マイクロ秒以下であり、3 マイクロ秒以下であることが好ましく、1 マイクロ秒以下であることが特に好ましい。

露光間隔 t_2 は $t_2 \leq t_1 \times 10^5$ であるか、 $t_2 \leq t_1 \times (5 \times 10^4)$ であることが好ましく、 $t_2 \leq t_1 \times 10^4$ であることが特に好ましい。

走査露光される画像信号は、多重露光回数に応じて複数回同一の画像信号にて走査する。あるいは前回する形で信号処理を行なうなどの方法が可能である。

走査露光のビーム幅 d は 500 μ 以下であること

が好ましく、250μ以下であることが更に好ましく、100μ以下であることが特に好ましい。

上述のとおり、本発明の画像形成方法は走査露光方式に適しているが、走査露光方式に限定されるものではない。例えば10マイクロ秒以下の短時間のフラッシュ露光を連続して行なうことにより具体化することができる。1回のフラッシュ露光では光量が不足して充分な画質のディスクリミネーションが得られない場合などに、この方法を適用することができる。

露光光源としては、タンクステンランプ、ハロゲンランプ、キセノンランプ、水銀灯、陰極線管フライングスポット、発光ダイオード、レーザー（例えばガスレーザー、YAGレーザー、色素レーザー、半導体レーザーなど）、CRT光源、及びFOT等、種々のものを単独で或いは複数組み合せて用いることができる。半導体レーザーと第2高調波発生素子（SHG素子）などを用いることもできる。そのほか、電子線、X線、γ線、α線などによって励起された蛍光体から放出する

光によって露光されてもよい。必要に応じて色フィルターで露光に用いる光の分光組成を調整することができる。

露光光源としてレーザーを用いる場合には、装置の小型化の点から、少なくとも1本の半導体レーザーを用いることが好ましい。

本発明の画像形成方法においては、像様露光終了後、速やかに熱現像処理が行なわれるのが好ましい。露光終了から熱現像開始までの間隔は好ましくは10分以内であり、さらに好ましくは3分以内、特に好ましくは1分以内である。

本発明に述べる複数回露光は、従来の段式処理を行なうハロゲン化銀感光材料においても効果が認められるが、熱現像感光材料においては、特に顕著な効果があらわれる。熱現像過程においては、露光により潜像形成された感光材料が高温にさらされること、また、潜像形成後熱現像までの保存期間中に還元剤やその酸化体が近接して存在するために、潜像は不安定な状態におかれ易い。そのため、高照度短時間露光によって形成された、い

わゆる弱い潜像（あるいは小さな潜像）は分解し易い状況にあると考えられる。

本発明の利点は、かかる熱現像感光材料に対して、画像のディスクリミネーションを改良する有効な露光方法を見出したことにある。

以下、本発明に係る熱現像感光材料について詳しく説明する。

本発明の熱現像感光材料は、白黒感光材料として具体化することができ、あるいはカラー感光材料として具体化することができる。カラー感光材料とする場合、色素供与物質が用いられる。

本発明をカラー感光材料に適用する場合に用いることができる色素供与物質としては、例えば特開昭62-44737号、同62-129852号、同62-169158号に記載されている非拡散性の色素を形成するカブラー、例えば米国特許475,441号に記載のロイコ色素、あるいは例えば米国特許4,235,957号等に記載の熱現像色素漂白法に用いられるアゾ色素を該色素供与物質として用いることもできるが、より好ましくは拡散性の色素を形成または放出す

る拡散型色素供与物質を用いることがよく、特にカップリング反応により拡散性の色素を形成する化合物を用いることが好ましい。

以下、本発明に用いることのできる拡散型色素供与物質について説明する。拡散型色素供与物質としては、感光性ハロゲン化銀及び／または必要に応じて用いられる有機銀塩の還元反応に対応し、その反応の関数として拡散性の色素を形成または放出できるものであればよく、その反応形態に応じて、ネガ型の色素供与物質とポジ型の色素供与物質に分類できる。

ネガ型色素供与物質としては、例えば、米田特許4,463,079号、同4,439,513号、特開昭59-60434号、同59-65839号、同59-71046号、同59-87450号、同59-88730号、同59-123837号、同59-124329号、同59-165054号、同59-184055号等の明細書に記載されている還元性色素放出化合物が挙げられる。

別のネガ型色素供与物質としては、例えば、米国特許4,474,867号、特開昭59-12431号、同59-4

8765号、同 59-174834号、同 59-776642号、同 59-159159号、同 59-231040号等の明細書に記載されているカップリング色素放出型化合物が挙げられる。

カップリング色素形成型化合物のさらに別の特に好ましいネガ型色素供与物質として、次の一般式(イ)で示されるものがある。

一般式(イ)



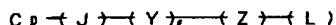
式中、 C_D は還元剤の酸化体と反応(カップリング反応)して分散性の色素を形成することができる有機基(カブラー残基)を表し、 J は還元剤の酸化体と反応する活性位と結合している2価の結合基を表し、 B はバラスト基を表す。ここでバラスト基とは、熱現像処理中、色素供与物質を実質的に遮蔽させないようにするもので、分子の性質によりその作用を示す基(スルホ基など)や、大きさによりその作用を示す基(炭素原子数が大きい基など)等をいう。 C_D で表されるカブラー残基としては、形成される色素の分散性を良好に

するため、その分子量が700以下であるものが好ましく、より好ましくは500以下である。

バラスト基としては好ましくは8個以上、より好ましくは12個以上の炭素原子を有する基が好ましく、更にポリマー鎖である基がより好ましい。

このポリマー鎖である基を有するカップリング色素形成型化合物としては、一般式(ロ)で表される単體から構成される繰り返し単位を有するポリマー鎖を上記の基として有するものが好ましい。

一般式(ロ)



式中、 C_D 、 J は一般式(イ)で定義されたものと同様であり、 Y はアルキレン基、アリーレン基またはアラルキレン基を表し、 \pm は0または1を表し、 Z は2価の有機基を表し、 L はエチレン性不飽和基またはエチレン性不飽和基を有する基を表す。

一般式(イ)及び(ロ)で表されるカップリング色素形成化合物の具体例としては、特開昭59-

124339号、同 59-181345号、同 60-2950号、同 61-57943号、同 61-59336号等の各公報、米国特許第4,631,251号、同 4,650,748号、同 4,656,124号の各明細書等に記載されたものがあり、とくに米国特許第4,656,124号、米国特許第4,631,251号、同 4,650,748号各明細書に記載されたポリマー型色素供与物質が好ましい。

ボウ型の色素供与物質としては、例えば、特開昭59-55430号、同 59-165054号、同 59-154445号、同 59-766954号、同 59-116655号、同 59-124327号、同 59-152440号等の公報に記載の化合物などがある。

これらの色素供与物質は単独で用いてもよいし、2種以上用いても良い。その使用量は限定的でなく、色素供与物質の種類、単用かまたは2種以上の併用使用か、あるいは本発明の感光材料の写真構成層が單層かまたは2以上の中間層か等に応じて決定すればよいが、例えばその使用量は1g当たり0.005~5.0g、好ましくは0.1g~1.0gで用いることができる。

本発明に用いる色素供与物質を熱現像感光材料の写真構成層に含有せしめる方法は任意であり、例えば低沸点溶媒(メタノール、エタノール、酢酸エチル等)及び/または高沸点溶媒(ジブチルフタレート、ジオクチルフタレート、トリクロジルホスフェート等)に溶解した後、乳化分散するか、あるいはアルカリ水溶液(例えば、水酸化ナトリウム10%水溶液等)に溶解した後、酸(例えば、クエン酸または硝酸等)にて中和して用いるか、あるいは適当なポリマーの水溶液(例えば、ゼラチン、ポリビニルブチラール、ポリビニルビロリドン等)に固体分散した後、使用することができる。

次に本発明に用いられる感光性ハロゲン化銀について述べる。使用できるハロゲン化銀は任意であり、例えば塩化銀、臭化銀、溴化銀、塩臭化銀、塩溴化銀、溴臭化銀等が挙げられる。該感光性ハロゲン化銀は、写真技術分野で一般的に用いられる任意の方法で調製することができる。

さらに、粒子のハロゲン組成が、表面と内部で

異なる多層構造から成る粒子を含有する乳剤を用いることができる。例えばコア／シェル型ハロゲン化銀粒子であってハロゲン組成がステップ状に変化したもの、或いは道筋的に変化した粒子を有するハロゲン化銀乳剤を用いることができる。

また、感光性ハロゲン化銀の形状は、立方体、球形、8面体、12面体、14面体等の明確に晶癖を有するものでも、そうでないものでも用いることができる。この種のハロゲン化銀としては、特開昭60-215948号に記載されているものがある。

また、例えば特開昭58-111933号、同58-111934号、同58-108526号、リサーチ・ディスクロージャー22534号等に記載されているような、2つの平行する結晶面を有し、かつ、これらの結晶面は各々この粒子の他の単結晶よりも面積が大きい粒子であって、そのアスペクト比すなわち粒子の直径対厚みの比が5:1以上の平板状ハロゲン化銀粒子を含有するハロゲン化銀乳剤を用いることもできる。

さらに、本発明には表面が予めカプラされてい

ない内部胞巣型ハロゲン化銀粒子を含有するハロゲン化銀乳剤を用いることができる。表面が予めカプラされていない内部胞巣型ハロゲン化銀については、例えば米国特許第2,592,250号、同3,206,313号、同3,317,322号、同3,511,622号、同3,447,927号、同3,761,266号、同3,703,584号、同3,736,140号等の各明細書に記載されている。表面が予めカプラされていない内部胞巣型ハロゲン化銀粒子とは、上記各明細書に記載の如く、ハロゲン化銀粒子の表面の感度よりも粒子内部の感度の方が高いハロゲン化銀粒子である。また、米国特許第3,271,157号、同第3,447,927号及び同第3,531,291号に記載されている多価金属イオンを内蔵しているハロゲン化銀粒子を有するハロゲン化銀乳剤、または米国特許第3,761,276号に記載されているドープ剤を含有するハロゲン化銀粒子の粒子表面を強く化学増感したハロゲン化銀乳剤、または特開昭50-8524号及び同50-38525号等の公報に記載されている構造構造を有する粒子からなるハロゲン化銀乳剤、その他特開昭52-1566

14号及び特開昭55-127549号に記載されているハロゲン化銀乳剤などを用いることができる。

上記感光性乳剤中のハロゲン化銀は、粗粒子であっても微粒子であってもよいが、好ましい粒子サイズは、その径が約0.005μm～約1.5μmであり、さらに好ましくは約0.01μm～0.5μmである。

本発明において、他の感光性ハロゲン化銀の調製法として、感光性銀塩形成成分を後述する有機銀塩と共に存させ、有機銀塩の一部に感光性ハロゲン化銀を形成させることもできる。

これら感光性ハロゲン化銀および感光性銀塩形成成分は、種々の様版で組合せて使用でき、使用量は、一層あたり支持体1gに対して、0.001g～50gであることが好ましく、より好ましくは、0.1～10gである。

該感光性ハロゲン化銀乳剤は、写真技術分野の任意の方法で化学的に増感してもよい。

また、用いる感光性ハロゲン化銀乳剤は、公知の分光増感色素により、青、緑、赤、近赤外光へ

感度を付与させるために分光増感を行うことができる。

用いることができる代表的な分光増感色素としては、例えば、シアニン、メロシアニン、コンブレックス（つまり3枝または4枝の）シアニン、ホロボラーシアニン、スチリル、ヘミシアニン、オキソノール等が挙げられる。

これら増感色素の好ましい添加量は、感光性ハロゲン化銀またはハロゲン化銀形成成分1モル当たり 1×10^{-6} モル～1モルである。更に好ましくは、 1×10^{-5} ～ 1×10^{-4} モルである。

増感色素はハロゲン化銀乳剤の調製のどの過程において添加してもよい。即ち、ハロゲン化銀粒子形成時、可溶性塩類の除去時、化学増感開始前、化学増感時、あるいは化学増感終了後等のいずれの時期でもよい。

本発明の熱現像感光材料においては、必要に応じて感度の上昇や現像性の向上を目的として各種の有機銀塩を用いることが好ましい。

本発明の熱現像感光材料に用いることができる

有機銀塩としては、特開昭 53-4921号、同 49-52626号、同 52-141222号、同 53-36224号及び同 53-37626号、同 53-37610号等の各公報ならびに米国特許第 3,330,633号、同第 3,794,496号、同第 4,105,451号等の各明細書中に記載されているような長鎖の脂肪族カルボン酸の銀塩やヘテロ環を有するカルボン酸の銀塩、例えばペヘン酸銀、 α -（1-フェニルテトラゾールチオ）酢酸銀などや、特公昭 44-26582号、同 45-12700号、同 45-18416号、同 45-22185号、特開昭 52-137321号、同 58-118638号、同 58-118639号、米国特許第 4,123,274号の各公報に記載されているイミノ銀の銀塩がある。

以上の有機銀塩のうちでもイミノ銀の銀塩が好ましく、特にベンゾトリアゾール誘導体の銀塩、より好ましくはベンゾトリアゾール及びその誘導体、5-メチルベンゾトリアゾール及びその誘導体、スルホベンゾトリアゾール及びその誘導体、N-アルキルスルファモイルベンゾトリアゾール及びその誘導体が好ましい。

本発明に用いられる有機銀塩は、単独でも或い

は2種以上併用して用いてもよい。また、適当なバインダー中で銀塩を調製し、單離せずにそのまま使用してもよいし、單離したものを適当な手段によりバインダー中に分散して使用に供してもよい。分散の手段としては、ポールミル、サンドミル、コロイドミル、振動ミルによるもの等を挙げることができるが、これらに制限されることはない。

有機銀塩の使用量は、通常感光性ハロゲン化銀1モル当たり 0.01 モル～500モルが好ましく、より好ましくは 0.1～100モルである。さらに好ましくは 0.3～30モルである。

本発明の熱現象感光材料に用いられる還元剤（本明細書中還元剤ブレカーサも還元剤に包含されるものとする）は、熱現象感光材料の分野で通常用いられるものを使用することができる。

本発明に用いることができる還元剤としては、例えば米国特許第 3,531,286号、同第 3,761,270号、同第 3,764,328号各明細書、また R D (リサーチディスクロージャー) No. 12146、同 No.

15108、同 No. 15127 及び特開昭 56-27132号公報、米国特許第 3,342,599号、同第 3,719,492号各明細書、特開昭 53-135628号、同 57-79035号等の各公報に記載の α -フェニレンジアミン系及び α -アミノフェノール系現像主剤、フォスフォロアミドフェノール系、スルホンアミドアニリン系現像主剤、またヒドラゾン系発色現像主剤及びそれらのアレカーサや、或いはフェノール類、スルホンアミドフェノール類、またはポリヒドロキシベンゼン類、ナフトール類、ヒドロキシビナフチル類及びメチレンビスナフトール類、メチレンビスフェノール類、アスコルビン酸、3-ピラゾリドン類、ピラゾロン類を用いることができる。

また色素供与物質が還元剤を兼ねてもよい。

特に好ましい還元剤として、特開昭 58-148133号及び特開昭 62-727141号に記載の N -（ α -N,N-ジアルキルアミノ）フェニルスルファミン塩が挙げられる。

還元剤は2種以上同時に用いてもよい。

本発明の熱現像感光材料に用いられる還元剤の

使用量は、使用される感光性ハロゲン化銀の種類、有機銀塩の種類及びその他の添加剤の種類などに依存し必ずしも一定ではないが、通常好ましくは感光性ハロゲン化銀1モルに対して 0.01～1500モルの範囲であり、更に好ましくは 0.1～200モルである。

本発明の熱現像感光材料に用いることができるバインダーとしては、ポリビニルブチラール、ポリ酢酸ビニル、エチルセルロース、ポリメチルメタクリレート、セルロースアセテートブチレート、ポリビニルアルコール、ポリビニルビロリドン、ゼラチン、タル化ゼラチン等のゼラチン誘導体、セルロース誘導体、タンパク質、デンプン、アラビアゴム等の合成或いは天然の高分子物質などがあり、これらは単独で、あるいは2以上を組合せて用いることができる。特に、ゼラチンまたはその誘導体とポリビニルビロリドン、ポリビニルアルコール等の親水性ポリマーとを併用することが好ましく、より好ましくは特開昭 59-229556号公報に記載のゼラチンと、ポリビニルビロリドンと

の混合バインダーを用いることである。

バインダーの好ましい使用量は、通常支持体 1 メタリ 0.050~5.0g であり、更に好ましくは 0.20~2.0g である。

また、バインダーは、色素供与物質 1g に対して 0.1~1.0g 用いることが好ましく、より好ましくは 0.2~5.0g である。

本発明の熱現像感光材料は、支持体上に写真構成層を形成して得ることができ、ここで用いることができる支持体としては、例えばポリエチレンフィルム、セルロースアセテートフィルム及び、ポリエチレンテレフタレートフィルム、ポリ塗化ビニル等の合成プラスチックフィルム、写真用原紙、印刷用紙、アート紙、キャストコート紙、パライタ紙及びレジンコート紙等の紙支持体、さらに、これらの支持体の上に電子線硬化性樹脂組成物を被布、硬化させた支持体等が挙げられる。

本発明の熱現像感光材料、更に該感光材料が転写型で受像部材を用いる場合、熱現像感光材料及び/または受像部材には、各種の熱溶剤が添加さ

れることが好ましい。熱溶剤とは、熱現像時液状であり、熱現像及び/または熱転写を促進する化合物である。これらの化合物としては、例えば米国特許第 3,347,675 号、同第 3,667,959 号、(R.D.リサーチ・ディスクロージャー) N.0.17643 (XII)、特開昭 59-228556 号、同 59-68730 号、同 59-84236 号、同 60-191251 号、同 60-232547 号、同 60-14241 号、同 61-52643 号、同 62-78554 号、同 62-42153 号、同 62-44737 号各公報等、米国特許第 3,438,776 号、同 3,666,477 号、同 3,667,959 号各明細書、特開昭 51-19525 号、同 53-24829 号、同 53-60223 号、同 58-118640 号、同 58-198036 号各公報に記載されているような極性を有する有機化合物が挙げられ、本発明を実施する際に特に有用なものとしては、例えば尿素誘導体(例えば、ジメチルウレア、ジエチルウレア、フェニルウレア等)、アミド誘導体(例えば、アセトアミド、ベンズアミド、p-トルアミド等)、スルホンアミド誘導体(例えばベンゼンスルホンアミド、p-トルエンスルホンアミド等)、多価アルコール類

(例えば、1,6-ヘキサンジオール、1,2-シクロヘキサンジオール、ベンタエリスリトール等)、またはポリエチレングリコール類が挙げられる。

上記熱溶剤の中でも、水不溶性固体熱溶剤が特に好ましく用いられる。

上記水溶性熱溶剤の具体例としては、例えば特開昭 62-136645 号、同 62-139549 号、同 63-53548 号各公報、特願昭 63-205228 号、同 63-54113 号に記載されているものがある。

熱溶剤を添加する層としては、感光性ハロゲン化銀乳剤層、中間層、保護層、受像部材の受像層等を挙げることができ、それぞれに応じて効果が得られるよう添加されて用いられる。

熱溶剤の好ましい添加量は通常バインダー量の 10 重量%~500 重量%、より好ましくは 30 重量%~200 重量% である。

有機銀塩と熱溶剤は、同一の分散液中に分散してもよい。バインダー、分散媒、分散装置はそれぞれの分散液を作る場合と同じものが使用できる。

本発明の熱現像感光材料には、上記各成分以外に必要に応じ各種添加剤、例えば現像促進剤、カブリ防止剤、焰基プレカーサ等を含有することができる。

現像促進剤としては、特開昭 59-177550 号、同 59-111636 号、同 59-124333 号公報に記載の化合物、また特開昭 61-158642 号公報や、特願昭 82-203908 号に記載の現像促進剤放出化合物、あるいは、特願昭 63-104645 号に記載の電気陰性度が 4 以上の金属イオンも用いることができる。

カブリ防止剤としては、例えば米国特許第 3,645,739 号明細書に記載されている高級脂肪酸、特公昭 47-11113 号公報に記載の第 2 水銀塩、特開昭 51-47419 号公報に記載の N-ハロゲン化合物、米国特許第 3,700,457 号明細書、特開昭 51-50725 号公報に記載のメルカブト化合物放出性化合物、同 49-125016 号公報に記載のアリールスルホン塩、同 51-47419 号公報に記載のカルボン酸リチウム塩、英國特許第 1,455,271 号明細書、特開昭 50-101019 号公報に記載の酸化剤、同 53-19825 号公報に記

酸のスルフィン酸類あるいはチオスルホン酸類、同 51-3223号に記載の2-チオウラシル類、同 51-26019号に記載のイオウ單体、同 51-42529号、同 51-81124号、同 55-93149号公報に記載のグスルフィドおよびポリスルフィド化合物、同 51-57435号に記載のロジンあるいはジテルベン類、同 51-104338号公報に記載のフリーのカルボキシル基またはスルホン酸基を有したポリマー類、米国特許第4,138,265号明細書に記載のチアゾリンチオン、特開昭54-51821号公報、米国特許第4,137,079号明細書に記載の1,2,4-トリアゾールあるいは5-メルカブト-1,2,4-トリアゾール、特開昭55-140883号に記載のチオスルフィン酸エステル類、同 55-142331号公報に記載の1,2,3,4-チアトリアゾール類、同 59-46641号、同 59-57233号、同 59-57234号公報に記載のジハロゲン化合物あるいはトリハロゲン化合物、さらに同 59-111636号公報に記載のチオール化合物、同 60-198540号公報に記載のハイドロキノン誘導体、同 60-227255号公報に記載のハイドロキノン誘導

体とベンゾトリアゾール誘導体との併用などが挙げられる。

更に別の特に好ましいカブリ防止剤としては、特開昭62-78554号に記載されている親水性基を有する抑制剤、特開昭62-121452号に記載されているポリマー抑制剤、特開昭62-123456号に記載のバラスト基を有する抑制剤が挙げられる。

また、特開昭62-320599号に記載の紅星色カブラーも、好ましく用いられる。

塩基ブレーカーとしては加熱により脱炭酸して塩基性物質を放出する化合物（例えばグアニジニウムトリクロロアセテート）、分子内求核置換反応等の反応により分解してアミン類を放出する化合物等が挙げられ、例えば特開昭56-130745号、同 56-132332号公報、英国特許2,079,480号、米国特許第4,060,420号明細書、特開昭59-157637号、同 59-166943号、同 59-180537号、同 59-174830号、同 59-195237号、同 62-108249号、同 62-174745号公報等に記載されている塩基放出剤などを挙げることができる。

その他にも必要に応じて熱現像感光材料に用いられる各種の添加剤、例えばハレーション防止染料、蛍光增白剤、硬膜剤、帯電防止剤、可塑剤、延展剤、マット剤、界面活性剤、退色防止剤等を含有することができ、これらについては、具体的にはR D (リサーチ・ディスクロージャー)誌 Vol. 170, 1978年6月No. 17029号、特開昭62-135825号公報等に記載されている。

これらの各種の添加剤は感光性層に添加するだけでなく、中間層、保護層或いはパッキング層等の非感光性層に添加してもよい。

本発明の熱現像感光材料は、(a) 感光性ハロゲン化銀、(b) 還元剤、(c) バインダーを含有し、カラー感光材料とする場合、(d) 色素供与物質を含有する。更に必要に応じて(e) 有機銀を含有することが好ましい。これらは基本的には1つの熱現像感光性層に含有されてよいが、必ずしも單一の写真構成層中に含有させる必要はなく、例えば、熱現像感光性層を2層に分け、前記(a), (b), (c), (e) の成分を一方の

熱現像感光性層に含有させ、この感光性層に隣接する他方の層に色素供与物質(d)を含有せしめる等の構成でもよく、相互に反応可能な状態であれば2以上の構成層にわけて含有せしめてもよい。

また、熱現像感光性層を低感度層と高感度層、高感度層と低感度層の2層またはそれ以上に分割して設けてよい。

本発明の熱現像感光材料は、1または2以上の熱現像感光性層を有する。フルカラー感光材料とする場合には、一般に感色性の異なる3つの熱現像感光性層を備え、各感光層では、熱現像によってそれぞれ色相の異なる色素が形成または放出される。

通常、青感光性層ではイエロー色素、緑感光性層ではマゼンタ色素、赤感光性層ではシアン色素が組合わされるが、これに限らない。また、近赤外感光性層を組み合わせることも可能である。

各層の構成は目的に応じて任意に選択でき、例えば支持体上に順次、赤感光性層、緑感光性層、青感光性層とする構成、逆に支持体上に順次、青

感光性層、銀感光性層、赤感光性層とする構成、或いは支持体上に順次、銀感光性層、赤感光性層、青感光性層とする構成等がある。

本発明の熱現像感光材料には、前記熱現像感光性層の他に、下塗り層、中間層、保護層、フィルター層、パッキング層、制縫層等の非感光性層を任意に設けることができる。前記熱現像感光性層及びこれらの非感光性層を支持体上に並布するには、一般的のハロゲン化銀感光材料を並布調製するのに用いられるものと同様の方法が適用できる。

本発明の熱現像感光材料は像様露光後通常好ましくは80℃～200℃、更に好ましくは100℃～170℃の温度範囲で、好ましくは1秒間～180秒間、更に好ましくは1.5秒間～120秒間加熱するだけで現像することができる。拡散性色素の受像層への転写は、熱現像時に受像部材を感光材料の感光面と受像層を密着させることにより熱現像と同時にあってもよく、また、熱現像後に受像部材と密着したり、また、水を供給した後に密着しさらに必要なら加熱したりすることによって転写し

てもよい。また、露光前に70℃～180℃の温度範囲で予備加熱を施してもよい。また、特開昭60-143338号、同61-162041号公報に記載されているように相互の密着性を高めるため、感光材料及び受像部材を熱現像転写の直前に80℃～250℃の温度でそれぞれ予備加熱してもよい。

本発明の熱現像感光材料には、種々の加熱手段を用いることができる。

加熱手段は、通常の熱現像感光材料に適用し得る方法がすべて利用でき、例えば、加熱されたブロックないしフレートに接触させたり、熱ローラーや熱ドラムに接触させたり、高溫の雰囲気中を通過させたり、あるいは高周波加熱を用いたり、更には本発明の感光材料の裏面もしくは熱転写用受像部材の裏面にカーボンブラック等の導電性物質を含有する導電性層を設け、通電によって生ずるジュール熱を利用することもできる。加熱バターンは特に制限されることはなく、あらかじめ予熱（プレヒート）した後、再度加熱する方法をはじめ、高溫で短時間、あるいは低温で長時間加熱

するのでも、温度を連続的に上昇、連続的に下降させたりあるいはそれらを繰り返すのでもよく、更には不連続加熱も可能であるが、簡便なバターンが好ましい。また露光と加熱が同時に進行する方式であってもよい。

本発明を転写方式の熱現像感光材料とする場合、上述の如く受像部材を用いる。その場合受像部材に有効に用いられる受像層としては、熱現像により放出乃至形成された熱現像感光性層中の色素を受容する機能を有するものであればよく、例えば、3級アミンまたは4級アンモニウム塩を含むポリマーで、米国特許第3,709,690号明細書に記載されているものが好ましく用いられる。典型的な拡散転写用の受像層としては、アンモニウム塩、3級アミン等を含むポリマーをゼラチンやポリビニルアルコール等と混合して支持体上に並布することにより得られるものがある。別の有用な色素受容物質として、特開昭57-207250号公報等に記載されたガラス転移温度が40℃以上、250℃以下の耐熱性有機高分子物質で形成されるものが挙げ

られる。

これらポリマーは受像層として支持体上に拘束されていてもよく、またこれ自身を支持体として用いてもよい。

ポリマーとしては、「ポリマーハンドブック、セカンドエディション」（ジョイ・ブランドラップ、イー・エイチ・インマーガット編）ジョン・ウイリ・アンド・サンズ出版（Polymer Handbook 2nd ed. (J. Brandrup, E. H. Immergut 編) John Wiley & Sons）に記載されているガラス転移温度40℃以上の合成ポリマーも有用である。一般的には前記高分子物質の分子量としては2000～200000が有用である。これらの高分子物質は、単独でも2種以上をブレンドして用いてもよく、また2種以上を組み合せて共重合体として用いてもよい。

特に好ましい受像層としては、特開昭59-223425号公報に記載のポリ塩化ビニルより成る層及び特開昭60-19138号公報に記載のポリカーボネートと可塑剤より成る層が挙げられる。

これらのポリマーを使用して支持体兼用受像部（受像部材）として用いることもでき、その時には支持体は單一の層から形成されていてもよいし、また多層の層により形成されていてもよい。

受像部材用支持体としては、透明支持体、不透明支持体等何を使用してもよいが、例えば、ポリエチレンテレフタート、ポリカーボネート、ポリスチレン、ポリ塩化ビニル、ポリエチレン、ポリプロピレン等のフィルム、及びこれらの支持体中に酸化チタン、硫酸バリウム、炭酸カルシウム、タルク等の顔料を含有させた支持体、パライタ紙、紙の上に顔料を含んだ熱可塑性樹脂をラミネートしたレジンコート紙、布類、ガラス類、アルミニウム等の金属等、また、これら支持体の上に顔料を含んだ電子線硬化性樹脂組成物を塗布、硬化させた支持体、及びこれらの支持体の上に顔料を含んだ塗布層を設けた支持体等が挙げられる。更に特開昭62-283333号に記載されたキャストコート紙等の各種コート紙も支持体として有用である。

また、紙の上に顔料を含んだ電子線硬化性樹脂

組成物を塗布、硬化させた支持体、または紙の上に顔料塗布層を有し、顔料塗布層上に電子線硬化性樹脂組成物を塗布し硬化させた支持体は、それ自身で樹脂層が受像部として使用できるので、受像部材としてそのまま使用できる。

本発明の熱現像感光材料は、R D (リサーチ・ディスクロージャー誌) 15108号、特開昭57-198458号、同57-207250号、同61-80148号公報に記載されているような、感光層と受像層が同一支持体上に設置されたいわゆるモノシート型熱現像感光材料であることができる。

本発明の熱現像感光材料及び受像部材には保護層を設けることが好ましい。

保護層には、写真分野で使用される各種の添加剤を用いることができる。該添加剤としては、各種マット剤、コロイダルシリカ、スペリ剤、有機フルオロ化合物（特に、フッ素系界面活性剤）、帯電防止剤、紫外線吸収剤、高沸点有機溶媒、酸化防止剤、ハイドロキノン誘導体、ポリマーラテックス、界面活性剤（高分子界面活性剤を含む）、

硬膜剤（高分子硬膜剤を含む）、有機銀塩粒子、非感光性ハロゲン化銀粒子、カブリ防止剤、現像促進剤等が挙げられる。

これらの添加剤については、R D (リサーチ・ディスクロージャー誌) Vol. 170, 1978年6月 No. 17029号、特開昭62-135825号に記載されている。

以下余白
三

【実施例】

以下本発明の具体的実施例を説明する。しかしながら本発明は以下に述べる実施例により限定されるものではない。

実施例-1

① 沢奥化銀乳剤 (E-1) の調製

以下に示す5種類の溶液を用いて、沢奥化銀乳剤 (E-1) を調整した。乳剤には、沢化銀含有率2モル%、平均粒径（固体積の立方体の1辺の長さ。以下の記載でも同様）0.09μmの沢奥化銀乳剤 (SE-1) を用いた。

(溶液A-1)

| | |
|--|------------|
| オセインゼラチン | 0.45g |
| ポリイソプロピレン-ポリエチレンオキシ- -ジコハク酸エステルナトリウム塩 | |
| 10%メタノール溶液 | 5.0ml |
| 28%アンモニア水 | 29ml |
| 種乳剤 (SE-1) | 0.071モル相当量 |
| イオン交換水 | 1750ml |
| (溶液B-1) | |

| | |
|--|------------|
| オセインゼラチン | 5.0 g |
| KBr | 200.0 g |
| KI | 5.8 g |
| イオン交換水で (溶液C-1) | 500mlに仕上げる |
| AgNO ₃ | 246.3 g |
| 28%アンモニア水 | 200.9 ml |
| イオン交換水で (溶液D-1) | 414mlに仕上げる |
| 50%KBr水溶液 (溶液E-1) | pH調整必要量 |
| 56%硝酸水溶液 | pH調整必要量 |
| 40°Cにおいて、特開昭57-92523号、局57-925 24号明細書に示される混合搅拌機を用いて、(溶 液A-1)に(溶液B-1)と(溶液C-1)を 同時に混合法によって等流速で添加した。 | |
| 同時に混合中のpHは8.0に一定に保ち、それ ぞれ流量可変のローラーチューブポンプにより(溶 液E-1)の流量を変えながら調節した。 | |
| pADは(溶液B-1)と(溶液C-1)の添 加を開始する時点では8.8に調整し、その後(溶 液B-1)の添加量に比例して逆流的に変化させ、 (溶液B-1)と(溶液C-1)の添加終了時に は9.3となるように調節した。pADの調節は流 量可変のローラーチューブポンプにより(溶液 D-1)の流量を変化させて行なった。 | |
| (溶液B-1)と(溶液C-1)の添加は、小 粒子発生のない許容最大速度(臨界速度)で行な い。(溶液C-1)296mlが添加されたところで、 1.0×10^{-2} モルのヘキサクロロイリグウム(IV) 塩カリウム(K ₂ [CrCl ₆])を水溶液として添 加した。 | |
| 更に(溶液B-1)と(溶液C-1)の添加を 抜け、(溶液C-1)がすべて添加された時点で 終了した。続いて(溶液D-1)(溶液E-1) により、pAD 10.4、pHを6.0に調整し、常法 により脱塩水洗を行なった。その後、オセインゼ ラチン45.65gを含む水溶液中に分散した後、蒸留 水で總量を1200mlに調整し、更に(溶液D-1) (溶液E-1)を用いて、40°CにおいてpAD | |

を8.5、pHを5.6に調整した。

このようにして得られた乳剤(E-1)は、沃奥化銀含有率2モル%の沃奥化銀乳剤であり、電子顕微鏡観察の結果、平均粒径0.25μmの単分散乳剤であることが判った。

得られた沃奥化銀粒子の形状はほぼ立方体であるが、角や辺にやや丸みを帯びたものであった。

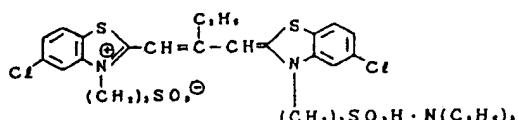
② 感光性ハロゲン化銀乳剤の調製

(a) 赤感性乳剤の調製(R-1)

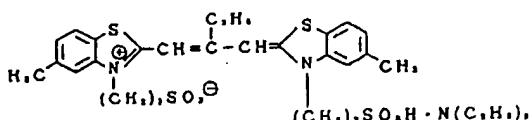
沃奥化銀乳剤E-1 300mlを52°Cに保温して攪拌し、下記増感色素(a')50mg及び下記增
感色素(b')100mgをそれぞれ1%メタノール溶
液として添加し、その10分後に15μmolのチ
オ硫酸ナトリウムを0.1%水溶液として添加し、
更に60分後に碘化金銀(0.05%水溶液として)
10μmolとチオシアニン銀アンモニウム(0.1%
水溶液)20μmolを添加した。更に52°Cに保
温して攪拌した状態で最適時間(30~80分)
熟成をつづけたのち、40°Cに降温し、4-ヒド
ロキシ-6-メチル-1,3,3a,7-テトラ

アサインデン250mg、1-フェニル-5-メルカ
ブトテトラゾール5mg及び下記カブリ防止剤ST
-1の25mgを5%メタノール溶液として添加し
て乳剤を安定化し、イオン交換水で全量を540ml
に調整した。このようにして赤感性乳剤R-1を
得た。

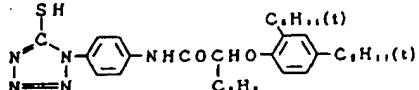
増感色素(a')



増感色素(b')



ST-1

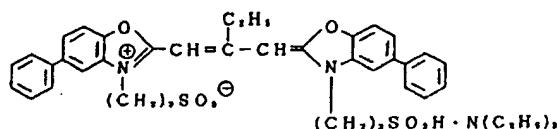


(b) 赤外感光性乳剤の調製 (G-1)

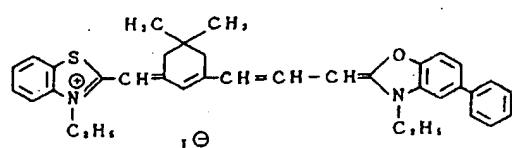
沃奥化銀乳剤E-2の300mgを52℃に保溫して攪拌し、下記増感色素(c) 150mgをそれぞれ1%メタノール溶液として添加し、その10分後に15μmolのチオ硫酸ナトリウムを0.1%水溶液として添加し、更に60分後に塩化金銀(0.05%水溶液として)5μmolとチオシアニンアンモニウム(0.1%水溶液)10μmolを添加した。そのまま52℃に保溫して、攪拌した状態で75分間熟成をつけたのち、40℃に降温し、4-ヒドロキシ-6-メチル-1,3,3a,7-テトラアザインデン250mg、1-フェニル-5-メルカブトテトラゾール5mg及び前記カブリ防止剤ST-1の25mgを5%メタノール溶液として添加して乳剤を安定化し、イオン交換水で全量を540mlに調製した。

このようにして赤外感光性乳剤G-1を得た。

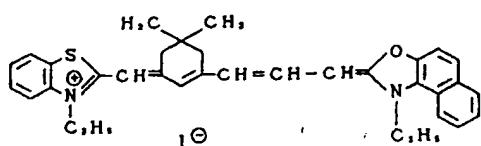
増感色素(c)



増感色素(d)



増感色素(e)



④ 有機銀塩乳剤の調製

50℃において、特開昭57-92523号、同57-92524号明細書に示される混合攪拌機を用いて、ゼラチンのアミノ基の90%以上がフェニルカルバモイル基により置換された変性ゼラチン500g、イオン交換水4000ml、ベンゾトリアゾール15.3g、28%アンモニア水84mlを溶解させた水溶液(A)に、ベンゾトリアゾール416g、28%のア

(c) 赤外感光性乳剤の調製 (IR-1)

沃奥化銀乳剤E-2の300mgを52℃に保溫して攪拌し、下記増感色素(d) 10mgを0.05%メタノール溶液として、又下記増感色素(e) 25mgを0.05%メタノール溶液として添加し、その10分後に15μmolのチオ硫酸ナトリウムを0.1%水溶液として添加し、更に60分後に塩化金銀(0.05%水溶液として)5μmolとチオシアニンアンモニウム(0.1%水溶液)10μmolを添加した。そのまま52℃に保溫して、攪拌した状態で55分間熟成をつけたのち、40℃に降温し、4-ヒドロキシ-6-メチル-1,3,3a,7-テトラアザインデン250mg、1-フェニル-5-メルカブトテトラゾール5mg及び前記カブリ防止剤ST-1の25mgを5%メタノール溶液として添加して乳剤を安定化し、イオン交換水で全量を540mlに調製した。

このようにして赤外感光性乳剤IR-1を得た。

ンモニア水282mlを含有している2360mlの水溶液(B)と、硝酸銀水溶液(C)を、同時混合法により等流量で添加した。混合中のpHは9.3、また混合中のDAgは1.1に到達した。添加終了後、ゼラチンのアミノ基の90%以上がフェニルカルバモイル基により置換された変性ゼラチン1000gを20%水溶液にして添加し、次いで56%酢酸でpHを5.5に調整し、沈降させ悬浮する過剰の可溶性塩類を除去した。さらにイオン交換水8000mlを加え、10%水酸化カリウム水溶液でpHを6.0にして5分間分散させた後、上述の変性ゼラチン50gを20%水溶液にして添加し、次いで3.5N液度でpHを4.5に調整して沈降させ悬浮する過剰の可溶性塩類を除去した。その後pHを6.0に合わせ、イオン交換水で總量4200mlに仕上げ、50℃で30分間分散することにより有機銀塩乳剤を調製した。

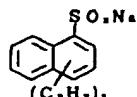
④ 熱溶剤分散液の調製-1

下記熱溶剤-1 25gを、0.04gの界面活性剤-1(アルカノールXC、デュポン社製)を含

有する 0.5% ポリビニルピロリドン水溶液 100ml
中にアルミナポールミルで分散し、120回とした。
熱溶剤 - 1



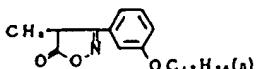
界面活性剤 - 1



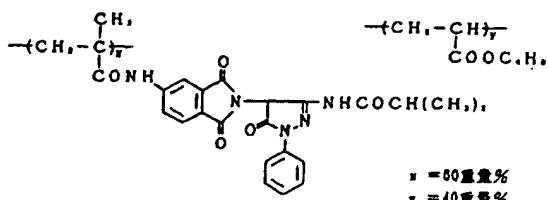
④ - (1) 色素供与物質分散液 - 1 の調製

下記高分子色素供与物質 (1) 35.5g、下記の色汚染防止剤 W - 1 の 2.4g を酢酸エチル 200ml、クー(2-エチルヘキシル)フタレート 10.0g、及びトリクロレングルホスフェート 10.0g に溶解し、界面活性剤 - 1 5重量% 水溶液 124ml、6% ゼラチン水溶液 720ml と混合して超音波モジナイザーで乳化分散し、酢酸エチルを除去した後、イオン交換水で全量を 795ml に調製し、色素供与物質分散液 - 1を得た。

色染防止剤 W - 1



高分子色素供与物質 (1)

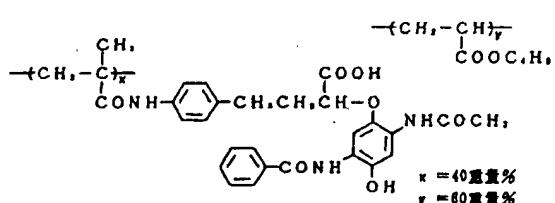


④ - (2) 色素供与物質分散液 - 2

色素供与物質を下記高分子色素供与物質 (2)
にえた以外は、色素供与物質分散液 - 1 と同じ
色素供与物質分散液である。

以下省略

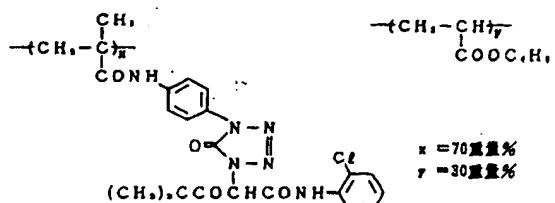
高分子色素供与物質 (2)



- (3) 色素供与物質分散液 - 3

これは前記色素供与物質分散液 - 1において、
色素供与物質を下記高分子色素供与物質 (3)
にえた以外、前記と同様にして得たものである。

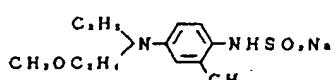
高分子色素供与物質 (3)



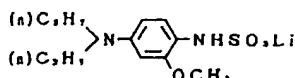
⑤ 選元剤溶液の調製

下記選元剤 (R - 1) 20.0g、下記選元剤 (R - 2) 13.3g、下記界面活性剤 - 2 0.50g を水に溶解し、pH 7.0にして 250ml の選元剤溶液を得た。

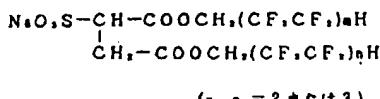
選元剤 (R - 1)



選元剤 (R - 2)



界面活性剤 - 2



⑥ 塩光材料 1 の作成

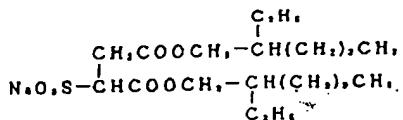
上記調製した有機銀塩分散液、ハロゲン化銀乳

剤、色素供与物質分散液を使用して、表1のよう
な多層構成のカラー感光材料1を作成した。

被布は両面下引幅を施設した支持体上にパッキン
グ層-1及びパッキング層-2を2層同時の被
布・乾燥を行なったのち、その反対側の面に、第
1層～第3層を3層同時の被布乾燥を行ない、さ
らにその上に、第4層～第7層を4層同時被布で
行なった。

第1層～第7層及びパッキング層-1、2共に
被布助剤としての下記の界面活性剤-3を含有さ
せ、又、各層にはそれぞれ硬膜剤としてテトラキ
ス(ビニルスルホニルメチル)メタンとタウリン
カリウム塩との反応物(反応比1:0.75(モル
比))を各々、ゼラチン1g当たり0.04gの割合
で加えた。

界面活性剤-3



尚、第1層～第7層は被布液をpH5に調整し
たのち、被布を行なった。

以下余白

表 1

| | | |
|-----|-------|---|
| 第7層 | 保護層 | ゼラチン1.1g、シリカ粉0.20g、熱溶剤-1 0.75g、 紫外線吸収剤(UV-1)0.2g、還元剤0.7g、 汚染防止剤(W-1)0.02g、ZnSO ₄ 0.05g、 ポリビニルビロリドン0.25g、DOP 0.1g、 カブリ防止剤(ST-1)0.002g |
| 第6層 | 赤外感光層 | ベンゾトリアゾール銀0.61gAg、還元剤0.44g、 高分子色素供与物質(2)1.0g、 赤外感光性ハロゲン化銀乳剤0.32gAg、 ゼラチン2.0g、汚染防止剤(W-1)0.07g、 TCP 0.54g、熱溶剤-1 3.4g、 ベンゾトリアゾール0.02g、 イラジエーション防止染料-3 0.01g、 カブリ防止剤(ST-1)0.01g、 DOP 0.28g、DA-1 0.04g |
| 第5層 | 第2中間層 | ゼラチン1.3g、汚染防止剤(W-1)0.04g、 ポリビニルビロリドン(K-30)0.28g、 還元剤0.2g、DOP 0.2g、ZnSO ₄ 0.22g、 カブリ防止剤(ST-1)0.003g |
| 第4層 | 感光層 | ベンゾトリアゾール銀0.29gAg、還元剤0.22g、 高分子色素供与物質(1)0.48g、TCP 0.40g、 イラジエーション防止染料-1 0.02g、 熱感光性ハロゲン化銀乳剤0.27gAg、 ゼラチン1.5g、汚染防止剤(W-1)0.03g、 ポリビニルビロリドン0.28g、熱溶剤-1 3.0g、 ベンゾトリアゾール0.02g、 堿化ナトリウム0.002g |

| | | |
|-----|----------|--|
| 第4層 | 感光層 | カブリ防止剤(ST-1)0.006g、 DOP 0.14g、DA-1 0.02g |
| 第3層 | 第1中間層 | ゼラチン1.4g、還元剤0.24g、 汚染防止剤(W-1)0.06g、ZnSO ₄ 0.20g、 紫外線吸収剤(UV-1)0.2g、 ポリビニルビロリドン0.15g、DOP 0.1g、 カブリ防止剤(ST-1)0.003g |
| 第2層 | 赤外光層 | ベンゾトリアゾール銀0.72gAg、還元剤0.35g、 高分子色素供与物質(3)1.00、TCP 0.56g、 赤外感光性ハロゲン化銀乳剤0.36gAg、 ゼラチン2.0g、汚染防止剤0.07g、 イラジエーション防止染料-2 0.02g、 ポリビニルビロリドン(K-30)0.21g、 熱溶剤-1 3.0g、ベンゾトリアゾール0.02g、 堿化ナトリウム0.002g、 カブリ防止剤(ST-1)0.01g、 DOP 0.28g、DA-1 0.05g |
| 第1層 | ゼラチン層 | ゼラチン1.2g、熱溶剤-1 1.0g、還元剤0.2g |
| | 支持体 | ラテックス下地りを施した厚さ100μmの 透明ポリエチレンテレフタレートフィルム |
| | パッキング層-1 | ゼラチン4.0g、黑色コロイド銀0.40g |
| | パッキング層-2 | ゼラチン2.0g、シリカ粉0.20g |

DOP:ジ-(2-エチルヘキシル)フタレート

TCP:トリクロレジルホスフェート

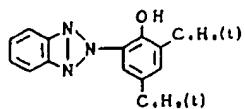
その他の記載に記載の化合物については、次頁以降に示す。

各組成量は1g当たりの液量を表す。

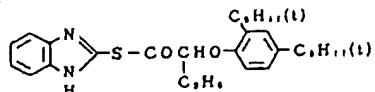
(但し、ハロゲン化銀及びベンゾトリアゾール銀は銀に換算した量である。)

イラジエーション防止染料-3

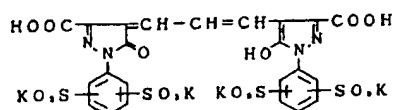
UV-1



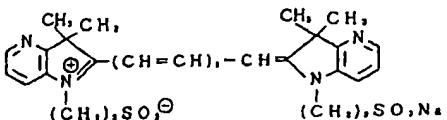
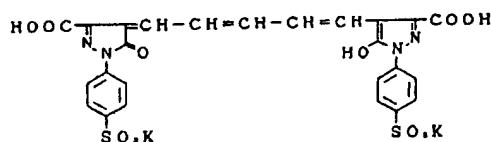
DA-1



イラジエーション防止染料-1



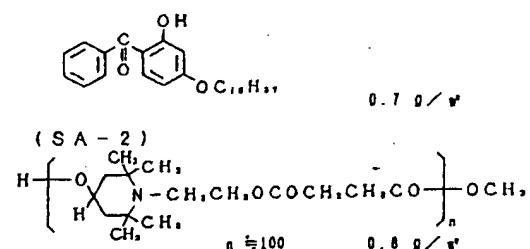
イラジエーション防止染料-2



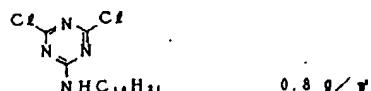
④ 受像部材の作製

写真用パライタ紙上に下記化合物(SA-1)、(SA-2)、(TP-1)及び(AC-1)を含むポリ塩化ビニル層(受像層)を形成して、受像部材を作製した。

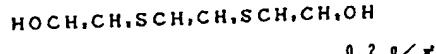
(SA-1)



(TP-1)



(AC-1)



(写真性能の評価)

前記感光材料1に対し、緑色光源としてHe-Neレーザー(発振波長544nm)、赤外光源としてHe-Neレーザー(発振波長633nm)、赤外光源としてAlGaAs半導体レーザー(発振波長780nm)をそれぞれ備えた走査露光装置を用いて走査露光を行なった。

第3図は上記走査露光装置のブロック図である。赤外光源を制御する画像信号IRは半導体レーザー変調回路27に入力され、出力信号31により半導体レーザー1が変調され、変調出力された光34は、レンズ2により収束され、フィルター4、レンズ5を通り、ダイクロイックミラー6に

より赤外光成分のみがポリゴンミラー19のある方向へ反射される。

又、He-Neレーザー7より出力された赤色成分のレーザー光35は、レンズ8を通り光変調器9に入力され、赤色光を制御する画像信号Rに従って遮断された光38を出力し、光38はフィルター10、レンズ11の経路を通り、赤色成分の光のみがダイクロイックミラー12によって反射させられ、ダイクロイックミラー6を透過してきた赤外光成分の光43と混合した光46となり、ダイクロイックミラー18に入力する。さらに、以上の経路と同様にして、He-Neレーザー13より出力された緑色成分のレーザー光36は、レンズ14を通り、光変調器15に入力され、信号Gに従って遮断された光39を出力し、光39はフィルター16、レンズ17の経路を通り、緑色成分の光のみがダイクロイックミラー18によって反射させられ、赤外光成分及び赤色成分のすでに混合した光44と混合した光45となってポリゴンミラー19に導かれる。ポリゴンミラー

19により走査された光は、18レンズ20により18変換され、ミラー21及びシリンドリカルレンズ22を経て感光材料23上に結像される。以上により、信号R、G、IRに対応して強度変調された光が感光材料に露光される。

感光材料23を支持したステージ24は、側面に設けた平歯車30及びモータ26に設けた歯車25の相互運動により、モータ26の回転運動が伝達され並進運動可能に設置されている。

又、ポリゴンミラー19はポリゴンミラー駆動部47により駆動されるように設置されている。従って、信号R、G、IRと同期して入力SYN C信号により制御信号発生部48から出力された信号によりモーター駆動回路46を動作させモーター26を駆動し、ステージ24を搬送する。又、ポリゴンミラー19も回転制御される。以上により感光材料23に2次元の画像が露光される。

レーザービームの主走査速度Vaは、ポリゴンミラー19の回転速度を変化させることにより、副走査速度Vbは、ステージ24の搬送速度を変

化させることにより制御できる。

レーザービームを直径80μmの円型ビームに聚焦して走査幅dを80μmとし、主走査速度Vaを制御することにより、1回の走査による露光点の平均露光時間をt₁を0.33μsecとした。主走査の間隔は2.8μsecである。ここで副走査速度Vbを変化させて副走査ピッチを125μm、62.5μm、31.3μm、15.6μm、7.81μm、3.9μmと変化させた。

ここでIR、R、Gのレーザーをそれぞれ1本ずつ作動させ、露光量を段階的に変化させて、前記熟現象感光材料に露光を行なった。

その後すみやかに、前記受像部材-1と重ね合わせ、それぞれ145°Cにおいて70秒間熟現象を行なった。つづいて、感光材料と受像部材を速やかにひきはがすと、受像部材のポリ塗化ビニルにはそれぞれの露光に対応した発色のネガの色像が現れた。

以下露光

得られた版写ネガ像の反射強度を、照度計(PDA-65、コニカ製)にて、青色光、緑色光及び赤色光についてセンシトメトリーの測定を行なった。つづいて反射強度D=1.5を与える露光量をerg/cm²単位で求め、これをE_{max}とした。このとき露光量Eは、

$$E = I \times n \times A \times t_1 + I \times (1 - A) \times t_2$$

I : 露光強度

n : 多重露光回数

A : 多重露光される部分の画像形成領域に対する面積比

t₁ : 1回の露光時間

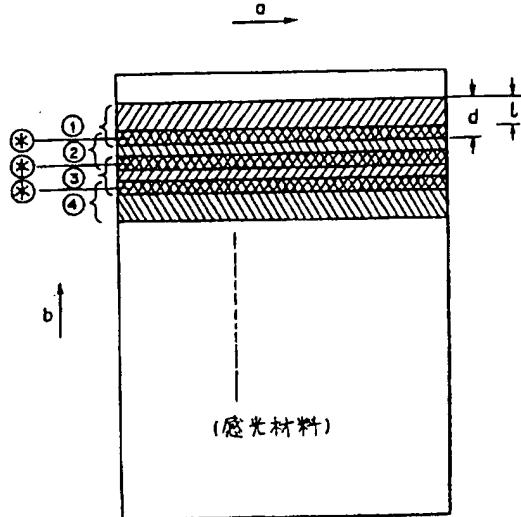
として与えられる。尚、走査ピッチが走査幅dより大きいときは、上記Eにさらにd/lを乗じたものが露光量である。

つづいて、未露光の場合と実質的にかわらない画像强度を与える最大の露光量E_{min}を求めた。ここでは測定及び計算の都合上、未露光領域の强度+0.05の强度を与える露光量をE_{min}として求め、必要露光量域を△E=E_{max}/E_{min}とし

表 1

| | 2.6 | | | | | | | | | |
|---|---------------------------------|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | 6.5×10 ³ | | | | | | | | | |
| t ₂ (sec) | t ₂ /t ₁ | | | | | | | | | |
| 多重露光回数 n | 1 2 3 6 11 21 | | | | | | | | | |
| 多重露光される面積比 A | 0 | 0.13 | 0.44 | 0.75 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 |
| D=1.5となる 露光量 E _{max} (相対値) | G R IR | 1.00 0.97 0.90 0.72 0.58 0.29 0.22 0.20 | 0.96 0.95 0.85 0.64 0.47 0.21 0.18 0.16 | 0.96 0.95 0.87 0.64 0.55 0.25 0.23 0.21 | 0.90 0.89 0.89 0.74 0.61 0.36 0.28 0.27 | 0.90 0.89 0.89 0.74 0.61 0.36 0.28 0.27 | 0.90 0.89 0.89 0.74 0.61 0.36 0.28 0.27 | 0.90 0.89 0.89 0.74 0.61 0.36 0.28 0.27 | 0.90 0.89 0.89 0.74 0.61 0.36 0.28 0.27 | 0.90 0.89 0.89 0.74 0.61 0.36 0.28 0.27 |
| 必要露光量 (相対値) | G R IR | 1.00 0.99 0.99 0.99 0.98 0.98 0.98 0.98 | 0.99 0.98 0.98 0.98 0.97 0.97 0.97 0.97 | 0.99 0.98 0.98 0.98 0.97 0.97 0.97 0.97 | 0.99 0.98 0.98 0.98 0.97 0.97 0.97 0.97 | 0.99 0.98 0.98 0.98 0.97 0.97 0.97 0.97 | 0.99 0.98 0.98 0.98 0.97 0.97 0.97 0.97 | 0.99 0.98 0.98 0.98 0.97 0.97 0.97 0.97 | 0.99 0.98 0.98 0.98 0.97 0.97 0.97 0.97 | 0.99 0.98 0.98 0.98 0.97 0.97 0.97 0.97 |
| △E (相対値) | G R IR | 1.00 0.98 0.91 0.66 0.59 0.31 0.30 0.30 | 0.98 0.96 0.89 0.63 0.56 0.30 0.29 0.29 | 0.91 0.87 0.81 0.67 0.59 0.34 0.27 0.27 | 0.66 0.63 0.59 0.56 0.53 0.28 0.25 0.24 | 0.59 0.56 0.53 0.53 0.53 0.28 0.25 0.24 | 0.31 0.30 0.30 0.30 0.30 0.28 0.25 0.24 | 0.30 0.30 0.30 0.30 0.30 0.28 0.25 0.24 | 0.30 0.30 0.30 0.30 0.30 0.28 0.25 0.24 | 0.30 0.30 0.30 0.30 0.30 0.28 0.25 0.24 |
| 露光量比 | 本実用 本実用 本実用 本実用 本実用 本実用 本実用 本実用 | 1.00 0.98 0.91 0.66 0.59 0.31 0.30 0.30 | 0.98 0.96 0.89 0.63 0.56 0.30 0.29 0.29 | 0.91 0.87 0.81 0.67 0.59 0.34 0.27 0.27 | 0.66 0.63 0.59 0.56 0.53 0.28 0.25 0.24 | 0.59 0.56 0.53 0.53 0.53 0.28 0.25 0.24 | 0.31 0.30 0.30 0.30 0.30 0.28 0.25 0.24 | 0.30 0.30 0.30 0.30 0.30 0.28 0.25 0.24 | 0.30 0.30 0.30 0.30 0.30 0.28 0.25 0.24 | 0.30 0.30 0.30 0.30 0.30 0.28 0.25 0.24 |

第2 図



第3 図

